

福井大学
工学部 研究報告
第22巻 第1号
昭和49年3月

配向結晶化ポリエチレンフィルムの表面構造発生に関する研究

辻本石男*・高橋利禎*・寺岡文雄**・大南勝計**

Surface structure of tubular blown polyethylene film.

I. TSUJIMOTO, T. TAKAHASHI, F. TERAOKA, and K. OMINAMI

(Received Oct. 13, 1973)

Surface structure of tubular blown high density polyethylene film was studied. In this film b-axis orients perpendicular to the machine direction and, a- and c-axes rotate around b-axis depending on the draft ratio. Molecular orientation on the surface layer was examined by polymer epitaxial technique.

It has been found that polycaprolactone crystallized epitaxially on both inner and outer surfaces of the film. X-ray diffraction patterns produced by the overgrown polycaprolactone indicate that c-axis orients parallel to the machine direction. This result suggests that c-axis of polyethylene in the surface layer orients parallel to the machine direction.

1. 緒言

ポリエチレンの分子配向結晶化に関しては多くの研究¹⁾がある。しかしこれらの研究のすべては試料の内部構造においておこなわれ表面構造については考慮されていない。紡糸、製膜過程においては剪断応力とともに温度勾配が加わり、試料の表面と内部とでは剪断変形量や冷却過程において分子のコンホメーションすなわち分子の配向状態や結晶化に差異が生じているものと考えられる。表面構造を解明する方法としてはX線では表面層が量的に少ないため内部構造に打消されて検出されないため従来は電子顕微鏡がぬれを測定する以外になかったが、本研究では特異な方法として表面における分子配向状態や結晶性などをポリエチレン（以下PEと記す）膜上にポリカプロラクトン（以下PCL_nと記す）が定方位生長する現象を応用したもの

で二、三の得られた知見について報告する。なお実際における塗料のぬれとが接着などのときは表面の構造に左右される面が非常に多い点から考慮しても本研究は重要でかつ大いに有意義なものと考えられる。

2. 実験方法

本研究では3.6, 7.6, 10.8, 14.5, 17.3, 21.2及び24.3の各種のドラフト比のポリエチレンインフレーションフィルム（以下単にPEと記す）を作成して供試試料とした。表面構造を研究する手段としては、PCL_nがPE上でエピタクシャルグロスをおこなう現象を利用してPCL_nの分子配向状態より間接的にPEの表面（インフレーションフィルムの外側面とインフレーションフィルムの製膜のさい空気を噴出する側に接する面を内側面とする2表面）における分子の配向状態をX線回折、偏光顕微鏡及び電子顕微鏡などで解

*繊維工学科**卒業生

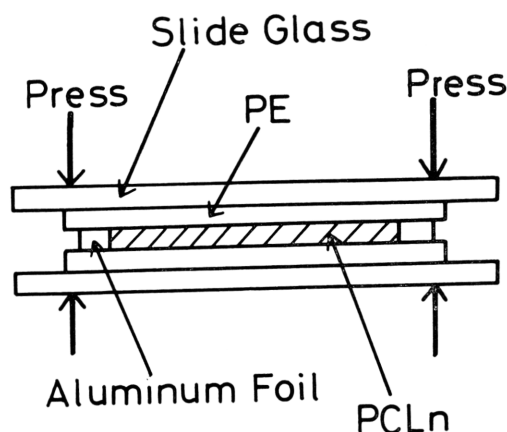


Fig.1

析して検討を試みたものである。

(1) 試料の作製

定方位生長には図1のようにPCL_n膜（これはPCL_nをベンゼンに溶解させフラットシャーレ上でベンゼンを蒸発させ 20 μ 程度の厚さの膜）を PE でサンドウ

ィッチ式にして70℃の恒温浴にいれPCL_nを溶解させ 48hr. PE になじませる。ついで55℃まで温度をさげ 72hr. 結晶化させた PCL_nを供試試料とした。

(2) X線回折について

(1)で作製した試料及び PE を十数枚重ねた 0.5mm 位の厚さのものをX線試料として照射時間は 2.5hr. である。PE のC軸の配向関数は(200)面と(110)面の余弦の自乗平均値より間接的方法²⁾で求めた。なお小角X線散乱による長周期をも求めた。

(3) 偏光顕微鏡による測定

偏光顕微鏡による加色，減色の方法で分子軸の配向方向や複屈折率を測定した。

(4) D. S. C. によるサーモグラフより融点を測定した。

(5) 電子顕微鏡による観察

PE 表面をコロジオン膜を用いて 2 段レプリカ法で観察した。

3. 実験結果及び考察

まず PE 全体と外側面及び内側面の構造を PE と

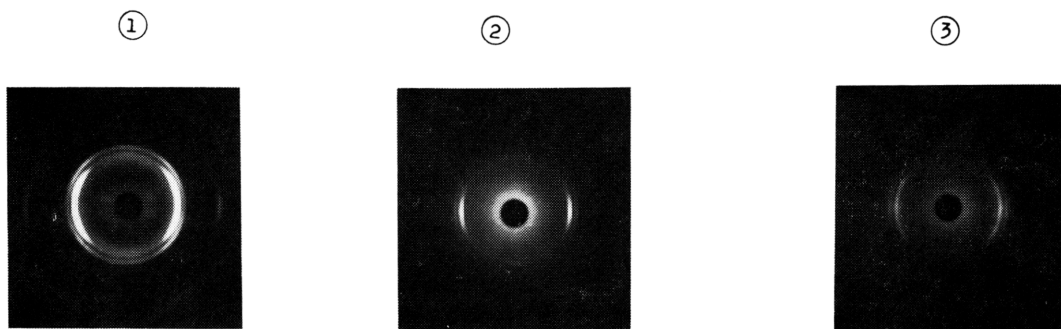
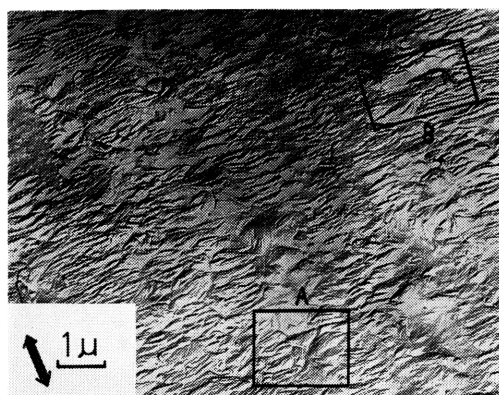


Fig.2

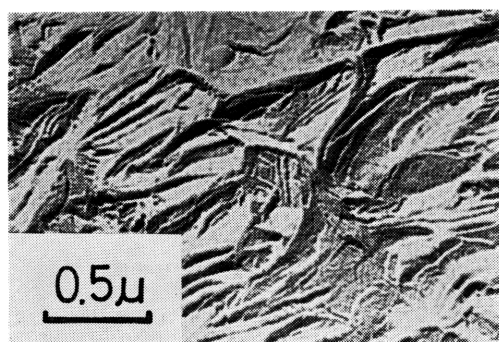
PE 上に定方位生長した PCL_n の外側面及び内側面の広角X線回折によって検討した。図2はドラフト比 24.3の条件で成膜した試料に関するもので①は PE 全体また②，③はそれぞれ PE の外側面及び内側面の定方位生長した PCL_n のX線写真図である。①のものは、いわゆる a 軸配向図形³⁾であり，c 軸がマシンディレクション（以下 MD と記す）に対して約45°傾いている。この傾きについてはX線写真図は省略するがドラフト比が大きくなると小さくなり，最後には0°になり c 軸配向となる。しかし②，③の外側面及び内側面のものは c 軸配向図形であり c 軸が MD と一致している。しかも内側面より外側面の方がより c 軸配向して

いることが写真図より察知される。すなわち内部で a 軸配向している PE の表面はすでに c 軸配向していること，また外側面の方が内側面より c 軸の MD への平行な配向がよりよいことを示唆している。

これらの表面構造を電子顕微鏡写真で考察すれば外側面の場合ドラフト比が小さい図3では MD に垂直に生長したラメラとともに処々に球晶的な構造が見られる。球晶的構造には，そのらせん転位線が MD に平行なものと垂直なものが見られる。（拡大写真）後者の場合ラメラの底面が紙面に平行になっているが，このような部分が始めからそこに発生したのか，または MD に平行に発生したらせん転位線（この方が発



Daft 3.6



Part of A



Part of B

Fig.3

生しやすい)より生長した球晶過程で、それを構成するラメラのよじれによって発生したものか問題となる処である。しかしドラフト比の低い場合折りたたみ鎖の分率が非常に高くまた表面層における核形成密度が小さいので、後者の可能性が強いように思考される。一方ドラフト比が大きくなると、そのようなラメラが見られなくなり、(図4, 5)またドラフト比増加とともにMDと垂直方位にラメラの配列がよくなることもわかる。それとともに殆んどのラメラがフィルム

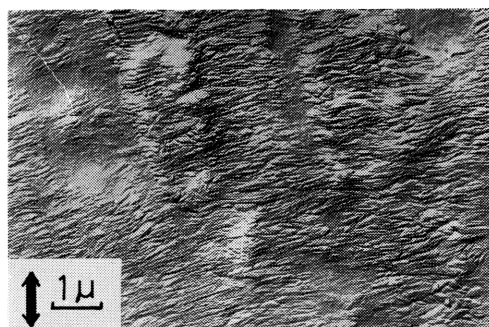


Fig.4 Draft 14.5

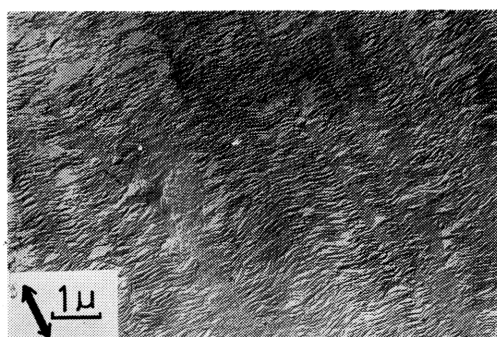
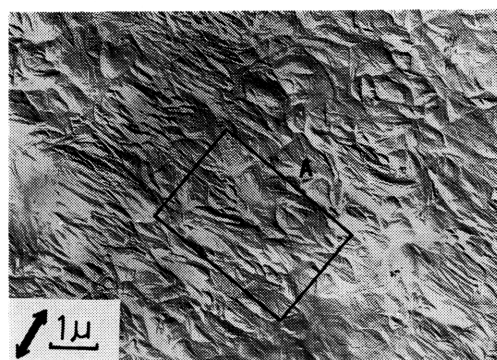
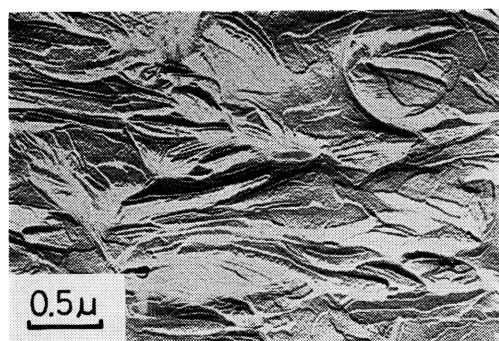


Fig.5 Draft 24.3

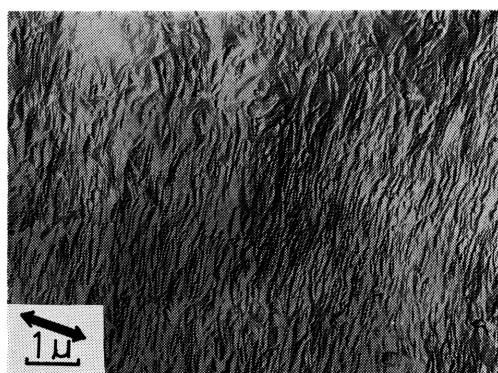
面に垂直に立っていることも写真図より察知される。図6, 7, 8には内側面の電子顕微鏡写真を示したが、外側面と同様なことがいえるが、同じドラフト比では外側面の方が内側面よりMDに対してラメラがより規則正しくならんでいることがわかる。なおMDに平行に発生したらせん転位線の場合、ドラフト比が大なる程結晶核形成密度大となるためドラフト比の小なる場合のように球晶構造ははっきりしない。ここで積層ラメラを2次元球晶の集合体と考えると、球の半径方向はb軸であるから上述の電子顕微鏡写真よりb軸



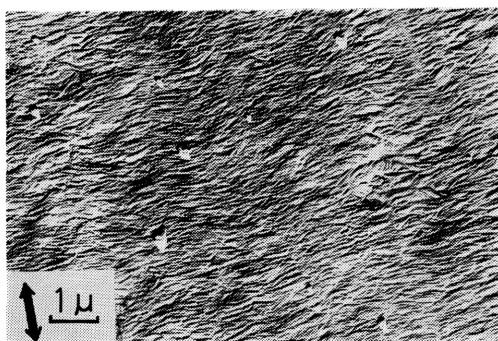
Draft 3.6



Part of A
Fig.6



Draft 14.5
Fig.7



Draft 2.43
Fig.8

は MD に垂直にしかもフィルム表面に平行に配列しているとして良いであろう。この表面層のラメラにおいて c 軸は MD に平行であるから結局インフレーションフィルムの表面構造は模式的に図で表せば図 9 のようになる。

つぎにドラフト比を増加させた試料の定方位生長さ

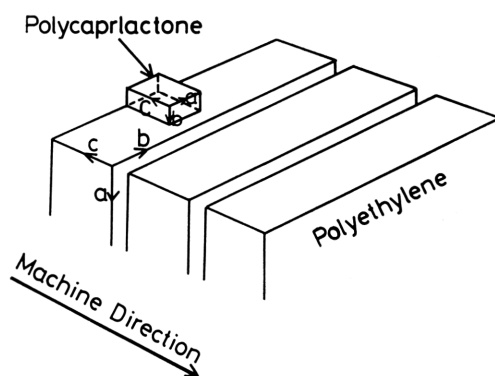


Fig.9

せた PCL_n の外側面、内側面とを偏光顕微鏡による加色減色の方法によっても検討したが、ドラフト比増加とともにより多く PCL_n の分子鎖が MD によりよく配向することが X 線写真と同様に認められた。なおちなみにドラフト比が 14.5 と 24.3 の PCL_n の複屈折率は次のようになり、明らかに外側面の方が内側面より複屈折率大きく、換言すれば複屈折測定

ドラフト比	14.5	24.3
外 側 面	30.3×10^{-3}	38.0×10^{-3}
内 側 面	26.0×10^{-3}	33.1×10^{-3}

によっても外側面が内側面よりも分子配向がよくなっていることを示唆している。

つぎに分子配向が向上すると結晶化温度一定であれば熱力学的次式⁴⁾より結晶の厚さは小さくなるはずであり。

$$\ell = \frac{4\sigma_e}{\Delta h - T(\Delta S - \Delta S_0)}$$

ここで ℓ : 結晶の大きさ, σ_e : フォルド面の界面自由エネルギー, ΔS : 結晶状態と熔融状態との分子エントロピー差, ΔS_0 : 分子鎖の配向エントロピー, Δh : 結晶の融解エネルギー, T : 結晶化温度

実験的にもドラフトした PE の長周期を測定した結果は図 10 の如くドラフト比増加とともに長周期が減少していることから明かである。ここで、外側面は内側面より分子の配向がよいため前述の熱力学的式よりの結果と併せ考えると結晶の大きさは外側面の方が内側面より小さいであろう。なお結晶の大きさが小さくなれば融点が低下するはずで、各種にドラフトした PE

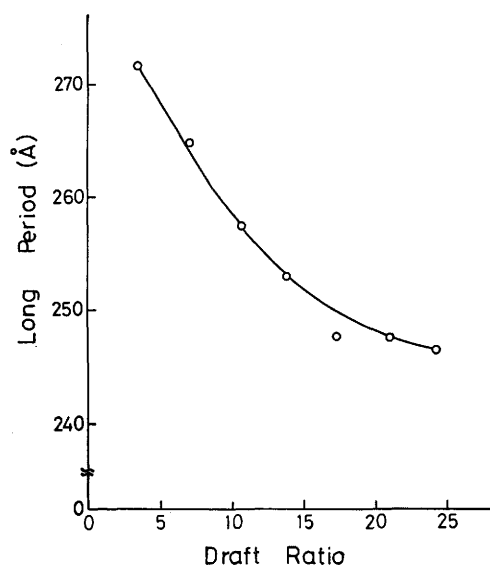


Fig.10

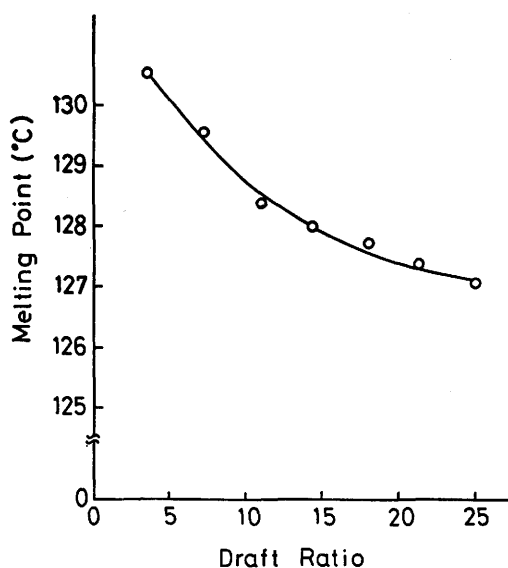


Fig.11

について融点の測定結果を図11に示すと図から明かのようにドラフト比増加とともに融点が低下している。

最後に外側面と内側面との配向度の差異の程度を明かにするためにPCL_n膜について測定したc軸の配向関数を図12に示す。図から明かなようにドラフト比増加につれて外側面が内側面より、つねに大きく出現し、しかもそれらの差は小さくなっている。本実験ではド

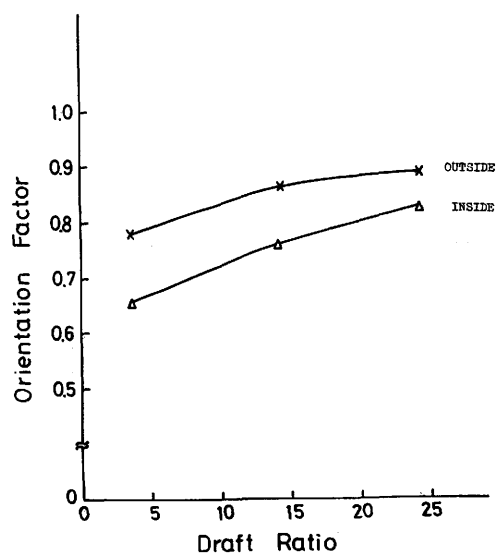


Fig.12

ラフト比が24.3までのものであったが、ドラフト比をより大きくしていくと外側面と内側面との差がなくなるようになりc軸の配向関数は一定値に達するものと考えられる。

以上の諸結果よりインフレーションフィルム製膜過程を考えると、分子配向を与えられた溶融ポリマーが口金から押し出され、ある白化点で結晶化(固化)起ると考えられるが、この固化していく過程は外側面—内側面—内部という複雑な過程を経るため全体と外側面及び内側面とでは分子配向の程度が異り構造的に変化を生じてくるものと思われる。

4. 総括

本研究はポリエチレンインフレーションフィルムの表面構造を実験的に考察したものであるが、本研究の範囲内では、つぎのような諸結果が得られた。

- (1) ポリエチレンインフレーションフィルムの内部は、いわゆるa軸配向をしているが、ドラフト比増加とともにc軸の成型方向への傾きが小さくなる。
- (2) (1)で述べた内部構造に比しインフレーションフィルムの2表面すなわち外側面と内側面は、内部のいわゆるa軸配向であることに優先してドラフト比増加とともにc軸がマシンディレクション(成型方向)に平行な配向部分が増加し、かつb軸はマシンディレクションに垂直で、しかもフィルム表面に平行に配向しているようである。なお内側面より外側面の方がc軸のマシンディレクションへの平行配向度が常に大きい。

最後に本研究の大要は昭和48年6月18日に大阪における日本繊維機械学会研究発表大会で講演したことを付記する。

参考文献

- 1) 繊維の形成と構造の発現（化学同人），河合徹：
高分子化学 **15** 898（1966），
松元孝子，河合徹：繊維工学 **20**, 937（1967）
- 2) 高原，河合：繊維と工業 **21** 120（1965）
- 3) 1)に同じ
- 4) 繊維の形成と構造の発現（化学同人）P. 197